

translation pagination: page 1 of 15 pages

(19) Japan Patent Office (JP)

(11) Patent No.
3,496,955

(45) Issue Date: 16 February 2004

(24) Registration Date: 28 November 2003

(12) Patent Gazette (B2)

(51) Int. Cl. ⁷	Identification symbols	FI
C 08 F 4/02 4/642 10/00	5 1 0	C 08 F 4/02 4/642 10/00 5 1 0

number of claims: 2

(the [Japanese] document totals 7 pages)

(21) Application Number: Hei 05-141775 (141,775/1993)	(73) Patent Holder: 000005887 Mitsui Chemicals, Inc. 5-2, Higashi Shinbashi 1-chome Minato-ku, Tokyo
(22) Filing Date: 14 June 1993	(72) Inventors: [The surname is given second — Translator] Norihide INOUE Masahiro KONO Tetsunosuke SHIOMURA all at Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 1190 Kasama-cho, Sakae-ku Yokohama, Kanazawa Prefecture
(65) Laid Open (Kokai or Unexamined or A) Number: Hei 06-345818 (345,818/1994)	(56) References Cited: Japanese Laid Open (Kokai or Unexamined) Patent Application Number Hei 2-173104 (JP, A) Japanese Laid Open (Kokai or Unexamined) Patent Application Number Hei 3-74415 (JP, A)
(43) Laid Open Date: 20 December 1994 Date of Examination Request: 14 June 2000 Examiner: Atsuko NAKAGAWA	
(58) Fields Searched (Int. Cl. ⁷ , DB name): C 08 F 4/02 C 08 F 4/64 - 4/658	

(54) Title of the Invention: Method for producing solid catalyst components for olefin polymerization

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

BEST AVAILABLE

translation pagination: page 2 of 15 pages

(57) Claims

Claim 1. With respect to the production of solid catalyst components by bringing the component (A) described below into contact with the component (B) described below in hydrocarbon solvent

(A) silica gel with a surface area of at least $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore size in the range of 0.3-3.0 μm , and an average particle size in the range of 0.1-200 μm

(B) alkylaluminumoxane in which the R/Al ratio of alkyl (R) to Al, as measured after drying for at least 0.5 hr under a vacuum $\leq 100 \text{ mmHg}$ at a temperature of at least 20°C , is in the range of 1.05-2.0,

a method for producing solid catalyst components for olefin polymerization, that is characterized by bringing the toluene-soluble (at 20°C) aluminum component in the obtained solid component to $\leq 3 \text{ weight\%}$ without any washing of the obtained solid by

using the aluminumoxane (B) in the range of $a \times 10^{-4}$ to $(a \times 10^{-3}) \times 2 \text{ gram}$ per 1 gram of the silica gel (A) wherein a is the surface area of the silica gel in m^2/g and effecting contact at a temperature of at least 50°C .

Claim 2. The method described in Claim 1 for producing solid catalyst components for olefin polymerization, wherein the alkylaluminumoxane is methylaluminumoxane.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Field of the Invention

This invention relates to a method for producing solid catalyst components for olefin polymerization. More particularly, this invention is a highly efficient method for producing a solid catalyst component for olefin polymerization wherein said solid catalyst component comprises aluminumoxane/silica gel. Polyolefin with excellent particle characteristics can be

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 3 of 15 pages

produced at high activities using the solid catalyst component afforded by this invention.

[0002]

Description of the Prior Art

It is known that poly- α -olefins can be produced by the polymerization of α -olefin using a metallocene compound (a transition metal compound in which the ligands are cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl, or a derivative of the preceding) in combination with a cocatalyst, for example, an aluminoxane.

[0003]

Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 58-19309 (19,309/1983) describes a method for polymerizing or copolymerizing ethylene and/or α -olefin in the presence of a catalyst comprising aluminoxane and a transition metal compound with the formula (cyclopentadienyl)₂MeRHal wherein R = cyclopentadienyl, C₁-C₅ alkyl, or halogen; Me = transition metal; and Hal = halogen. Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 60-35008 (35,008/1985) teaches that poly- α -olefin with a broad molecular weight distribution can be produced through the use of a catalyst comprising aluminoxane and at least two types of metallocene compounds. Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 61-130314 (130,314/1986) describes a method for producing polyolefin using catalyst comprising aluminoxane and a stereorigid zirconium chelate compound. This same document describes a method for producing highly isotactic polyolefin through the use of ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride as the transition metal compound. Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 64-66124 (66,124/1989) discloses a catalyst for producing stereoregular olefin polymer; the effective components of this catalyst are aluminoxane and transition metal compound in which the ligand is a silicon-bridged cyclopentadienyl compound. Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Hei 2-41303 (41,303/1990), Hei 2-274703 (274,703/1990), and Hei 2-274704 (274,704/1990) teach that syndiotactic polyolefin can be produced using catalyst comprising aluminoxane and metallocene compound having bridged ligands comprising mutually unsymmetrical ligands.

[0004]

After it was suggested that the active species in so-called Kaminsky catalysts as described above is the transition metal cation $[\text{Cp}'_2\text{MR}]^+$ (Cp' = cyclopentadienyl derivative; M = Ti, Zr,

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 4 of 15 pages

Hf; R = alkyl), some catalyst systems were also reported that did not employ aluminoxane cocatalyst. Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 3-188092 (188,092/1991) discloses a metallocene compound having cyclopentadienyl and heteroatom-containing ligands as an olefin polymerization catalyst. Taube et al., successfully polymerized ethylene using a compound with the formula $[\text{Cp}_2\text{TiMe}(\text{THF})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ wherein Me = methyl and Ph = phenyl (*J. Organometall. Chem.*, **347**, C9 (1988)). Jordan et al., have reported that ethylene is polymerized by the zirconium complex $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{L})]^+$ wherein R = methyl, benzyl and L = Lewis base (*J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4111 (1987)).

[0005]

Japanese Laid Open (PCT) Patent Application Numbers Hei 1-501950 (501,950/1989) and Hei 1-502036 (502,036/1989) describe a method for polymerizing olefin using a catalyst comprising a cyclopentadienylmetal compound and an ionic compound that can stabilize the cyclopentadienylmetal cation. Zambelli et al., have reported that isotactic polypropylene can be produced by a catalyst that combines trimethylaluminum and fluorodimethylaluminum with a zirconium compound in which the ligand is a cyclopentadiene derivative (*Macromolecules*, **22**, 2186 (1989)). The Kaminsky-type catalysts as described above are associated with a number of problems because they are generally solvent-soluble systems: when used in solution or gas-phase polymerization they give polymer product with a low bulk density and impaired particle characteristics and they also cause wall deposits in the polymerization reactor.

[0006]

In order to solve these problems, Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Sho 61-108610 (108,610/1986), Sho 63-66206 (66,206/1988), and Hei 2-173104 (173,104/1990) describe methods for polymerizing olefin using solid catalysts afforded by supporting a metallocene compound and aluminoxane on a microparticulate carrier. However, these solid catalysts prepared using aluminoxane suffer from a low activity on a solid catalyst basis.

[0007]

Problems to Be Solved by the Invention

The above-described Kaminsky-type metallocene/aluminoxane catalysts require the use of large amounts of aluminoxane to produce high activities, and these catalyst systems therefore have a very low activity calculated with reference to the aluminoxane. According to information acquired by the inventors, the aforementioned solid catalysts containing supported

translation pagination: page 5 of 15 pages

aluminumoxane exhibit a low activity on a solid catalyst basis due to a relatively low aluminumoxane support rate. On the other hand, as reported in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 63-264606 (264,606/1988), a solid catalyst with a high aluminumoxane support rate can also be obtained by depositing metallocene and aluminumoxane on carrier using solvent in which the aluminumoxane is sparingly soluble. However, when this catalyst was used mainly in solution polymerization, the aluminumoxane eluted during polymerization, causing the production of fines and the appearance of wall scaling. Tactics such as prepolymerization have been attempted as a means for solving these problems. In another vein, the co-use of an organoaluminum compound, as described in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 4-7306 (7,306/1992), is known as a method for inducing additional activation of solid catalysts produced from aluminumoxane/support. However, the aluminumoxane support rate in the solid catalyst afforded by the method described in this document is also relatively low and the polymerization activity is still not adequate. Japanese Patent Application Number Hei 4-298607 (298,607/1992) describes a catalyst in which aluminumoxane and a metallocene compound are supported on an inorganic oxide that contains adsorbed water, but long-term contact with the organoaluminum compound that is also used by this catalyst causes the aluminumoxane to elute. This has resulted in the production of some quantity of fines when this catalyst is applied to, for example, long-term continuous polymerization.

[0008]

As described in the preceding, methods known for supporting aluminumoxane/metallocene compound on a support have heretofore included (a) deposition of aluminumoxane on the support and (b) contacting aluminumoxane with the support and subsequently recovering only firmly supported solid catalyst by washing with solvent that can dissolve the aluminumoxane. In the case of the former method, the co-use of an organoaluminum compound, which is used in order to realize higher activities, results in problems such as the production of polymer fines and wall scaling of the polymerization reactor by polymer. In the case of the latter method, while co-use of an organoaluminum compound can realize higher activities, the aluminumoxane support rate is still low and the activity is still inadequate. The latter method is also expensive because it requires large amounts of aluminumoxane to produce the solid catalyst.

[0009]

Means Solving the Problems

In order to solve the problems described above, the inventors carried out extensive

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 6 of 15 pages

investigations in pursuit of a method for producing a solid catalyst that would exhibit high activity on a solid catalyst basis and that would be able to produce polyolefin exhibiting excellent particle characteristics even when used in solution polymerization. As a result of these investigations, the inventors discovered that this object could be achieved by using a specific silica gel as the support and supporting the aluminosilicate thereon under specific conditions. This invention was achieved as a result of this discovery. In specific terms, with respect to the production of solid catalyst components by bringing the component (A) described below into contact with the component (B) described below in hydrocarbon solvent

- (A) silica gel with a surface area of at least $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore size in the range of 0.3-3.0 μm , and an average particle size in the range of 0.1-200 μm
- (B) alkylaluminosilicate in which the R/Al ratio of alkyl (R) to Al, as measured after drying for at least 0.5 hr under a vacuum $\leq 100 \text{ mmHg}$ at a temperature of at least 20°C , is in the range of 1.05-2.0,

this invention is a method for producing solid catalyst components for olefin polymerization, that is characterized by bringing the toluene-soluble (at 20°C) aluminum component in the solid component to $\leq 3 \text{ weight}\%$ (this means that the aluminum component that elutes even during repeated washing of said solid catalyst component with toluene at 20°C is $\leq 3 \text{ weight}\%$ relative to the aluminum component supported in said solid catalyst component) without any washing of the obtained solid, by

using the aluminosilicate (B) in the range of $a \times 10^{-4}$ to $(a \times 10^{-3}) \times 2 \text{ gram}$ per 1 gram of the silica gel (A) wherein a is the surface area of the silica gel in m^2/g and effecting contact at a temperature of at least 50°C .

[0010]

The silica gel used as component (A) in this invention is silica gel with a surface area of at least $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore size in the range of 0.3-3.0 μm , and an average particle size in the range of 0.1-200 μm , which in addition has been brought to an adsorbed water content of 0-20 weight% and preferably 0-10 weight% by dehydration or hydration. Silica gel is preferably used that has a surface area of at least $400 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore size in the range of 0.4-2.0 μm , an average particle size in the range of 0.5-100 μm , and a water content brought to 0-5 weight% by dehydration or hydration. Insofar as the properties of the inventive solid catalyst are not impaired, the silica gel used in this invention may also contain some quantity of metal oxide,

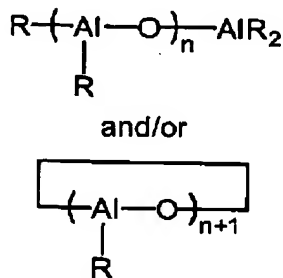
Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 7 of 15 pages

e.g., Al_2O_3 , Na_2O , and/or metal halide, e.g., MgCl_2 . The aluminoxane used as component (B) in this invention is a compound with the following general formula

[0011]



wherein R is C_{1-10} hydrocarbyl and n is an integer with a value of at least 2. Methylaluminoxane (R = methyl) in which n is at least 5 and preferably is at least 10 is used in particular. Some quantity of an alkylaluminum compound may also be admixed in the aforementioned aluminoxanes. Also very suitable for use are, for example, aluminoxanes containing at least two types of alkyl groups, as described in, for example, Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Hei 2-24701 (24,701/1990) and Hei 3-103407 (103,407/1991); microparticulate aluminoxane as described in, for example, Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Sho 63-198691 (198,691/1988); and aluminumoxy compounds afforded by contact between aluminoxane and water or an active hydrogen-containing compound, as described in, for example, Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Hei 2-167302 (167,302/1990) and Hei 2-167305 (167,305/1990). These aluminoxanes can be synthesized by heretofore known methods as described in the aforementioned documents.

[0012]

In addition, the aluminoxane used in this invention is alkylaluminoxane in which the R/Al ratio of alkyl (R) to Al, as measured after drying for at least 0.5 hr under a vacuum ≤ 100 mmHg at a temperature of at least 20°C , is in the range of 1.05-2.0. Highly suitable for use is methylaluminoxane (R = methyl (Me)) in which Me/Al is in the range of 1.1-1.9. The R/Al ratio can be measured by reacting the aluminoxane with a compound possessing active hydrogen, such as water or alcohol, and determining the amount of alkane gas thereby generated.

translation pagination: page 8 of 15 pages

[0013]

The aforementioned aluminosilane drying step has at its purpose removal of the trialkylaluminum mixed in the aluminosilane. The temperature, vacuum, etc., are determined as a function of the type of trialkylaluminum that is to be removed. For example, when trimethylaluminum is to be removed from the methylaluminosilane preferably used in this invention, it will be sufficient to carry out drying at 50°C under a vacuum of 100 mmHg using a vessel capable of uniform heat transmission. A crucial aspect of this invention is the use of alkyaluminosilane in which the R/Al ratio, measured after treatment as described above, is 1.05-2.0. While the specific structure of such an aluminosilane has not been solved, it is thought to be a mixture of aluminosilane compounds with the general formulas given above, or a structure in which the aluminosilane species are crosslinked, or a structure in which trialkylaluminum is fixed by complexing together with the aluminosilane (this structure is described in, for example, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **23**, 2117 (1985)).

[0014]

A crucial aspect with respect to producing the inventive solid catalyst components for olefin polymerization is that the quantity of use of the aluminosilane (B) with respect to the aforementioned silica gel (A) is in the range of $a \times 10^{-4}$ to $a \times 10^{-3} \times 2$ gram per 1 gram of the silica gel (A) wherein a is the surface area of the silica gel in m^2/g . When the aluminosilane is used at less than $a \times 10^{-4}$ gram, the resulting solid catalyst component has a low aluminosilane support rate therein and is unable to provide an acceptable performance as a catalyst component. When the aluminosilane is used at more than $a \times 10^{-3} \times 2$ gram, use of the resulting solid catalyst component for olefin polymerization results in such problems as deposition of the polymer on the walls of the polymerization reactor and the production of fines.

[0015]

Contact in hydrocarbon solvent at a temperature of at least 50°C is used as the method for effecting contact between components (A) and (B). Contact in solvent is preferably carried out in the range of 50°C to 200°C. Any solvent can be used that does not deactivate the aluminosilane. Preferred specific examples are aliphatic hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane, octane, and cyclohexane and aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene. The solid catalyst component obtained in this manner contains 5-30 weight% and preferably 10-25 weight% aluminum atom. An aluminum content below 5 weight% results in a low polymerization activity. An aluminum content above 25 [sic] weight% results in the production of fines during polymerization and deposition on the walls of the polymerization reactor.

Mitsui Chemicals, Inc.Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 9 of 15 pages

[0016]

An important aspect of this invention is that almost all of the charged aluminosilicate can be supported on the silica gel through control of the amount of aluminosilicate used. By doing this, the aluminum component elutable into 20°C toluene in the resulting solid catalyst component can be controlled to ≤ 3 weight% and preferably ≤ 1 weight%. A toluene-elutable aluminum component greater than 3 weight% results in the problems of fines production and deposition of polymer on the wall of the polymerization reactor. A heretofore known method for controlling the toluene-elutable aluminum component comprises washing with an aromatic hydrocarbon solvent capable of dissolving the aluminosilicate, such as benzene, toluene, or xylene. However, use of the inventive method is cost-wise advantageous because it enables a reduction in the amount of aluminosilicate used and omission of such manufacturing steps as the washing step. In addition, it has surprisingly been found that solid catalyst component obtained without washing by controlling the aluminosilicate charged as in this invention, is more active than solid catalyst component obtained using excess aluminosilicate and then washing out the unreacted aluminosilicate. While the reason for this is not clear, it is thought that, upon the use of an excess of aluminosilicate, the noneffective components (alkylaluminum and other components not functional as a cocatalyst component) in the aluminosilicate preferentially extinguish the surface hydroxyl groups on the silica gel, leading to a reduction in the support rate of the effective aluminosilicate component.

[0017]

The solid catalyst component obtained as described hereinabove can be used as a catalyst of olefin polymerization by use in the presence of organoaluminum compound and a transition metal compound from Groups 4-6 of the Periodic Table. The Group 4-6 transition metal compound used in olefin polymerization can be, for example, a Group 4-6 transition metal halide compound, transition metalalkyl compound, transition metalalkoxy compound, or a bridged or unbridged metallocene compound. Group 4 transition metal halide compounds, transition metalalkyl compounds, and bridged and unbridged metallocene compounds are preferred.

[0018]

The transition metal halides, transition metalalkyl compounds, and transition metalalkoxy compounds can be specifically exemplified by titanium tetrachloride, dimethyltitanium dichloride, tetrabenzyltitanium, tetrabenzylzirconium, and tetrabutoxytitanium. The unbridged metallocene compounds can be exemplified by
cyclopentadienyltitanium trichloride,

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 10 of 15 pages

cyclopentadienylzirconium trichloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, and
(cyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride.

The bridged metallocene compounds can be exemplified by
ethylenebis(1-indenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-Indenyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
isopropylidene(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)zirconium dichloride, and
diphenylmethylenecyclopentadienyl(9-fluorenyl)zirconium dichloride.

In addition to the corresponding hafnium compounds, other examples are the known transition metal compounds described in, for example, Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Hei 3-9913 (9,913/1991), Hei 2-131488 (131,488/1990), Hei 3-21607 (21,607/1991), Hei 3-106907 (106,907/1991), Hei 3-188092 (188,092/1991), Hei 4-69394 (69,394/1992), and Hei 4-300887 (300,887/1992). Depending on the circumstances, two or more of the aforementioned transition metal compounds can be used simultaneously. The aforementioned transition metal compounds may be used supported on solid catalyst [sic] prepared according to the inventive method or may be added separately to the polymerization system. The organoaluminum compound used for olefin polymerization can be defined by the following general formula

[0019]



wherein R^1 and R^2 are C_{1-20} hydrocarbyl and may be the same or may differ from each other; X is a halogen atom; O is the oxygen atom; H is the hydrogen atom; j is an integer from 1 to 3; k, l, and m are each integers from 0 to 2; and $j + k + l + m = 3$. Specific examples are trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, diethylaluminum chloride, ethylaluminum dichloride, and diisobutylaluminum hydride, among which triethylaluminum and triisobutylaluminum are highly suitable.

[0020]

The transition metal compound is used at 0.0001-100 mmol and preferably 0.001-10 mmol per 1 gram of the solid catalyst component prepared according to the present invention. The organoaluminum compound is used at 0.01-10,000 mmol and preferably 0.1-1,000 mmol per 1

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 11 of 15 pages

g of the solid catalyst component. The polymerization method and polymerization conditions are not critical and those methods known for carrying out α -olefin polymerization can be used. Solvent polymerization using inert hydrocarbon solvent can be employed, as can gas-phase polymerization and bulk polymerization in which inert hydrocarbon solvent is substantially not present. Polymerization is generally run at a polymerization temperature of -100 - 200°C and a polymerization pressure of ambient pressure to 100 kg/cm^2 , while preferred conditions are -50 - 100°C and ambient pressure to 50 kg/cm^2 .

[0021]

The hydrocarbon solvent used for treatment of catalyst components or for polymerization can be exemplified by saturated hydrocarbons such as butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, decane, cyclopentane, and cyclohexane; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene are also usable. The olefin used in polymerization can be exemplified by C_{2-25} olefins such as ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, and 1-octadecene. The solid catalyst components prepared according to the present invention can be used not only for the homopolymerization of olefin, but also for the copolymerization of C_2 to about C_{25} olefin, for example, propylene with ethylene or propylene with 1-butene.

[0022]

Examples

This invention is specifically described hereinbelow through working examples.

Example 1

Preparation of the solid catalyst component

5 g silica gel (dried for 3 hours at 200°C , product of Fuji-Davison, surface area = $485\text{ m}^2/\text{g}$, pore size = 0.72 mL/g , average particle size = $32\text{ }\mu\text{m}$, water content = 0.3 weight%) was suspended in 25 cm^3 toluene in a 100 cm^3 four-neck flask that had been thoroughly purged with nitrogen. 3.2 g methylaluminoxane (product of Tosoh-Akzo, degree of polymerization = 16.2) was added to this suspension. The Me/Al ratio of this methylaluminoxane, measured after drying for 3 hours at 2 mmHg and 50°C , was 1.59. Reaction was then carried out for 6 hours under reflux. 8.1 g of a white solid was recovered by distillation of the solvent under reduced pressure. The results of analysis of this solid catalyst component showed an

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 12 of 15 pages

aluminum content of 14.9 weight%. A portion of this solid catalyst component was resuspended in toluene at 20°C: the amount of dissolution into the toluene of the aluminum in the solid catalyst component, calculated from the aluminum content in the supernatant, was 0.1 weight%.

[0023]

The value of a in this example was 485, and therefore $a \times 10^{-4}$ had a value of 0.0485 and $(a \times 10^{-3}) \times 2$ had a value of 0.97. The amount of methylaluminoxane used in this experiment was 0.64 g/g-SiO₂.

Polymerization test 1

A 1.5 dm³ stainless steel autoclave was thoroughly purged with nitrogen and was then charged with 0.75 dm³ liquid propylene and 41 mmol hydrogen. This was followed by the pressurized introduction using nitrogen of 15 mg of the above-described solid catalyst component, 0.5 mg diphenylmethylene(cyclopentadienyl)fluorenylzirconium dichloride synthesized by the method described in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 2-274703, and 71 mg triisobutylaluminum. The system was then heated to 60°C and polymerization was carried out for 1 hour at this temperature. Polymerization was stopped by the addition of a small quantity of methanol; the propylene was purged; and 150 g syndiotactic polypropylene was obtained by drying. Adhesion of polymer to the walls of the polymerization reactor was not seen. The polymerization activity on a solid catalyst basis was calculated at 10,000 g·(polypropylene)/g·(solid catalyst)·(hour). The synthesized syndiotactic polypropylene had a limit viscosity (referred to below as $[\eta]$) measured in tetralin solvent at 135°C of 1.56/g; the melting point (T_m) measured by differential scanning calorimetry (DSC) was 130°C; and the bulk density was 0.37 g/mL. Fines passing a 200-mesh screen were not present.

Polymerization test 2

15 mg of the solid catalyst [sic] synthesized according to Example 1 was suspended in 10 cm³ hexane in a 50 cm³ three-neck flask that had been thoroughly purged with nitrogen, and a catalyst slurry was then prepared by the addition in the given sequence of 0.5 mg diphenylmethylene(cyclopentadienyl)fluorenylzirconium dichloride and 71 mg triisobutylaluminum. A 1.5 dm³ stainless steel autoclave was thoroughly purged with nitrogen; the prepared catalyst slurry was then introduced; and 0.75 dm³ liquid propylene and 41 mmol hydrogen were

Mitsui Chemicals, Inc.

Japanese Patent 3,496,955

translation pagination: page 13 of 15 pages

subsequently added. The temperature was raised to 60°C and polymerization was carried out for 1 hour to yield 161 g syndiotactic polypropylene. Adhesion of polymer to the walls was almost entirely absent. The polymerization activity on a solid catalyst basis was calculated at 10,730 g·(polypropylene)/g·(solid catalyst)·(hour). $[\eta]$ of the synthesized syndiotactic polypropylene was 1.58/g; the melting point (T_m) measured by differential scanning calorimetry (DSC) was 131°C; and the bulk density was 0.38 g/mL. Fines passing a 200-mesh screen were not present.

[0024]

Comparative Example 1

Preparation of the solid catalyst component

A solid catalyst component was synthesized in accordance with the procedure in Example 1 for synthesizing solid catalyst component, with the exception that 6 g methylaluminoxane was used. 9.9 g solid catalyst component was obtained as a result. The aluminum content in the solid catalyst component was 19.6 weight%. The elution into toluene at 20°C was 5.5 weight%. The value of a in this comparative example was 485, and therefore $a \times 10^{-4}$ had a value of 0.0485 and $(a \times 10^{-3}) \times 2$ had a value of 0.97. The amount of methylaluminoxane used in this experiment was 1.2 g/g-SiO₂.

Polymerization experiment

Polymerization was carried out as in Polymerization Experiment 2 in Example 1, with the exception that the solid catalyst component prepared as described above was used as the solid catalyst component. While 211 g syndiotactic polypropylene was obtained, strong deposition by polymer on the walls was seen.

translation pagination: page 14 of 15 pages

[0025]

Comparative Example 2

Preparation of the solid catalyst component

The solid catalyst component prepared in Comparative Example 1 was also thoroughly washed with toluene to give 7.8 g solid catalyst component. The aluminum content in this solid catalyst component was 14.1 weight%, and the elution into 20°C toluene was 0 weight%.

Polymerization experiment

Polymerization was run as in Polymerization Experiment 2 in Example 1, but in this case using the solid catalyst component prepared as described above as the solid catalyst component. 87 g syndiotactic polypropylene was obtained as a result. Almost no adhesion of polymer to the walls was observed. The polymerization activity on a solid catalyst basis was calculated at 5,800 g·(polypropylene)/g·(solid catalyst)·(hour). $[\eta]$ of the synthesized syndiotactic polypropylene was 1.57/g; the melting point (T_m) measured by differential scanning calorimetry (DSC) was 133°C; and the bulk density was 0.35 g/mL. Fines passing a 200-mesh screen were not present.

[0026]

[0027]

Advantageous Effects of the Invention

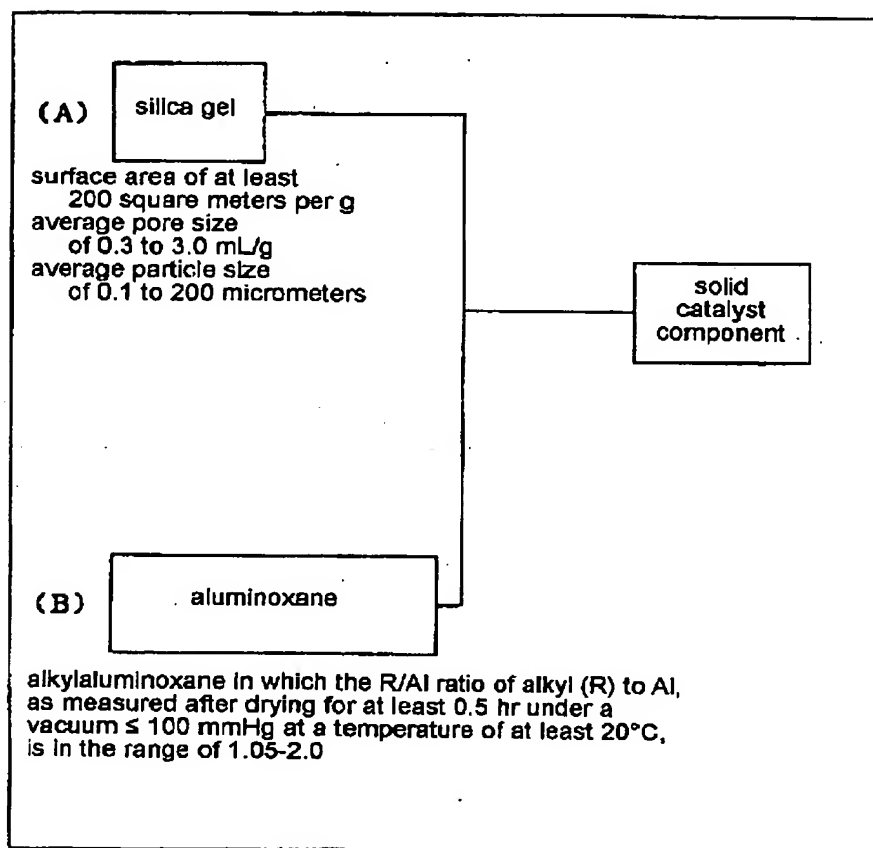
A solid catalyst component for olefin polymerization that exhibits excellent properties can be prepared by execution of the inventive method. The inventive method has substantial industrial value because use of the solid catalyst component obtained according to the inventive method enables the production of polyolefin that exhibits excellent particle characteristics.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 contains a flowchart of catalyst production in order to facilitate understanding of the catalyst production process.

translation pagination: page 15 of 15 pages

Figure 1.



(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3496955号
(P3496955)

(45) 発行日 平成18年2月16日(2004.2.16)

(24) 登録日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51) Int. Cl.

識別記号

P I.

C 0 8 F 4/02
4/642
10/00

5 1 0

C 0 8 F 4/02
4/642
10/00

5 1 0

請求項の数2(全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-141775

(22) 出願日 平成5年6月14日(1993.6.14)

(85) 公開番号 特願平8-345818

(43) 公開日 平成6年12月20日(1994.12.20)

審査請求日 平成12年6月14日(2000.6.14)

(73) 特許権者 000005687

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者

井上 昭英

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三

井東正化学株式会社内

(72) 発明者

神野 政弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三

井東正化学株式会社内

(72) 発明者

棚村 哲之助

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三

井東正化学株式会社内

審査官 中川 祥子

(58) 参考文献 特開 平2-173104 (J P, A)

特開 平3-74415 (J P, A)

簡短頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔径が $0.3\sim 3.0\text{nm}/\text{g}$ の範囲にあり、平均粒子径が $0.1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲にあるシリカゲル(B) 20°C 以上の温度、 100mmHg 以下の減圧下で少なくとも0.5時間以上乾燥した後に測定されたアルキル基(R) とAlとの比R/Alが $1.05\sim 2.00$ の範囲にあるアルキルアルミニウムキサン炭化水素溶液中で上記(A)成分と(B)成分を接触させて固体触媒成分を製造するに当たり、(B) 成分であるアルミニウムの使用量を(A)成分であるシリカゲル1グラムに対して $3\times 10^{-4}\sim (3\times 10^{-1})\times 2$ グラム(ここで、 a はシリカゲルの表面積(m^2/g)を示す)の範囲で使用し、少なくとも 50°C 以上の温度で接触させ、得られる固体を何ら洗浄しないで該固体成分の 20°C のトルエンに溶解するアルミニウム成分が3重量

2

%以下とすることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【請求項2】 アルキルアルミニウムキサンがメチルアルミニウムキサンである請求項1記載のオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法に関する。詳しくはアルミニウムキサン/シリカゲルからなるオレフィン重合用固体触媒成分を効率よく製造する方法である。本発明で得られる固体触媒成分を用いることにより高活性で、しかも粒子性状に優れたポリオレフィンを製造することができる。

【0002】

【従来の技術】 シクロペンタジエニル基、インデニル

10/14/2004 16:13 7137800044

SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 02

(2)

特許3498956

基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物は、助触媒、例えばアルミノキサンと共に使用して α -オレフィンを重合することによりポリ α -オレフィンが製造できることが知られている。

[0003] 特開昭58-19309号公報には、(シクロペンタジエニル) $MeRhAl$

(ここで、Rはシクロペンタジエニル、C、 \sim C、のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Halはハロゲンである)で表される遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒の存在下エチレンおよび/または α -オレフィンを重合または共重合させる方法が記載されている。特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることにより幅広い分子重分布を有するポリ α -オレフィンが製造できることが記載されている。特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコニウム-キレート化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法が記載されている。また、同公報には、遷移金属化合物としてエチレン-ビス-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデンル)ジルコニウムジクロリドを使用することにより、アイソタクチック度の高いポリオレフィンが製造する方法が記載されている。特開昭64-88124号公報には、環素で架橋したシクロペンタジエニル化合物を配位子とする遷移金属化合物およびアルミノキサンを有効成分とする立体規則性オレフィン重合体製造用触媒が開示されている。特開平2-41303号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報には、互いに非対称な配位子からなる架橋性配位子を有するメタロセン化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いることによりシンジオタクチックポリオレフィンが製造できることが記載されている。

[0004] 一方、上記のようないわゆるカミンスキー型触媒の活性種が $(Cp^+MR)^+$ (ここで Cp^+ = シクロペンタジエニル誘導体、 $M = Ti, Zr, Hf, R =$ アルキル) で表されるような遷移金属カチオンであることが示唆されて以来、アルミノキサン類を助触媒としない触媒系もいくつか報告されている。特開平3-188092号公報には、シクロペンタジエニル配位子とヘテロ原子含有配位子を有するメタロセン化合物がオレフィン重合触媒として開示されている。Taubo らは、J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988) K ($Cp, Ti, Me (THF)$) $^+$ (BPh, J) $^+$ ($Me =$ メチル基、 $Ph =$ フェニル基) で表される化合物を用いてエチレン重合に成功している。Jordan らは、J. Am. Chem. Soc., 109, 4112 (1987) で、 $[Cp, ZrR(L)]^+$ ($R =$ メチル基、ベンジル基、 $L =$ ルイス塩基) のようなジルコニウム錯体がエチレンを重合することを示している。

[0005] 特表平1-501950号公報、特表平1-502038号公報にはシクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物とからなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。Zambel らは、Macromolecules, 22, 2185 (1989) に、シクロペンタジエニルの誘導体を配位子とするジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムとを組み合わせた触媒により、アイソタクチックポリプロピレンが製造できることを報告している。上記のようないわゆるカミンスキー型触媒は、一般的に溶液に可溶な系であるため、溶液重合あるいは気相重合を行おうとした場合生成重合体の高密度が低く、粉体性状に劣っていたり、重合機への塗付難などの問題が生じていた。

[0006] これらの問題を解決するために、特開昭61-108610号公報、特開昭63-88206号公報、特開平2-173104号公報には、メタロセン化合物およびアルミノキサンを微粒子担体に担持した固体触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。しかしながら、これらのアルミノキサンを使用し得られる固体触媒は、固体触媒当たりの活性が低いという欠点があった。

[0007]

[発明が解決しようとする課題] 前述のようなメタロセン化合物/アルミノキサンからなるいわゆるカミンスキー型触媒は、高活性を得るために大量のアルミノキサンの使用が必要である。そのため、これらの触媒系ではアルミノキサン当たりに換算した活性は非常に低い。本発明者らの知見によれば、前述のようなアルミノキサンを担持した固体触媒はアルミノキサンの担持率が比較的低いため、該固体触媒当たりの活性が低いという問題点があった。一方、特開昭63-264606号公報のように、アルミノキサンが難溶の溶媒を用いてメタロセン及びアルミノキサンを担体に析出させることによりアルミノキサン担持率が高い固体触媒を得ることも可能であるが、該触媒では、主に溶液重合などに適用した場合、重合中にアルミノキサンの溶出が起り微粉の発生、塗付難などの問題が生じていた。このような問題を解決する手段として予重合などが試みられている。一方、アルミノキサン/担体から形成される固体触媒をさらに活性化させる方法として、特開平4-7308号公報に記載されているような、有機アルミニウム化合物を併用する方法が知られている。しかしながら、同公報における方法でも固体触媒中のアルミノキサンの担持率が比較的低く、重合活性的には未だ不十分であった。また、アルミノキサンの担持率を向上させる方法として、特開平4-298807号公報に、吸着水を含む無機酸化物にアルミノキサンおよびメタロセン化合物を担持した触媒が記載されているが、該触媒では併用する有機アルミニウム

10/14/2004 16:13 7137800044

SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 83

(3)

特許3496955

化合物と長時間接触させることによりアルミノキサンが溶出が起り、そのため例えば長時間の連続重合などに適用した場合、若干の微粉が生成するなどの問題が生じていた。

【0008】前述のように、従来、アルミノキサン/メタロセン化合物を担体に担持する方法として、担体上にアルミノキサンを析出担持する方法やアルミノキサンを担体と接触させた後、アルミノキサンを溶解させることのできる溶媒で洗浄することにより担体に担持された固体触媒のみを取り出す方法などが知られていた。しかしながら、前者の方法では、高活性を発現させるために有機アルミニウム化合物を併用するとポリマーの重合への整付着や微粉の生成などの問題が生じていた。また、後者の方法では有機アルミニウム化合物を併用することにより高活性を発現させることができるが、未だアルミノキサンの担持率が低く活性的には不十分であった。さらに同方法では、固体触媒製造に当たり大量のアルミノキサンを必要とするため、コスト的に高くなっていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決し、固体触媒当たりの活性が高く、かつ溶液重合に適用した場合においても粉体性状に優れたポリオレフィンを製造するための固体触媒の製造方法について鋭意検討した結果、ある特定のシリカゲルを担体として用い、特定の条件下でアルミノキサンを担持することにより、前述の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

(A) 表面積が200 m^2/g 以上、細孔径が0.3~3.0 $\mu\text{m}/\text{g}$ の範囲にあり、平均粒子径が0.1~200 μm の範囲にあるシリカゲル

(B) 20℃以上の温度・100mmHg以下の減圧下で少なくとも0.5時間以上乾燥した後に測定されたアルキル基

(R) とAlとの比R/Alが1.05~2.00の範囲にあるアルキルアルミノキサン炭化水素溶媒中で上記(A)成分と

(B)成分を接触させて固体触媒成分を製造するに当たり、(B)成分であるアルミノキサンの使用量を(A)成分であるシリカゲル1グラムに対して $2 \times 10^{-4} \sim (2 \times 10^{-4} \times \frac{R}{Al}) \times 2$ グラム(ここで、 $\frac{R}{Al}$ はシリカゲルの表面積(m^2/g)を示す)の範囲で使用し、少なくとも30℃以上の温度で接触させ、得られる固体を何ら洗浄しないで固体成分の20℃のトルエンに溶解するアルミニウム成分が3重量%

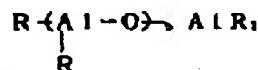
以下(該固体触媒成分を20℃のトルエンでの洗浄を繰り返しても、溶出するアルミニウム成分が該固体触媒成分中に担持されたアルミニウム成分に対して3重量%以下であることを意味する)とすることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法である。

【0010】本発明において(A)成分として使用されるシリカゲルは、表面積が200 m^2/g 以上、細孔径が0.3~3.0 $\mu\text{m}/\text{g}$ の範囲にあり、平均粒子径が0.1~200 μm の範囲にあるシリカゲルをさらにそ

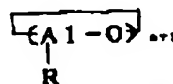
の吸着水を0~20重量%、好ましくは0~10重量%になるように脱水または水添加して使用される。好ましくは、表面積が400 m^2/g 以上、細孔径が0.4~2.0 $\mu\text{m}/\text{g}$ の範囲にあり、平均粒子径が0.5~1.00 μm の範囲にあるシリカゲルをその含水量が0~5重量%になるように脱水または水添加して使用される。また、本発明において使用されるシリカゲルには、本発明の固体触媒としての性能を損なわない限りAl、O、Na、Oなどの金属酸化物やMgCl₂などの金属ハロゲン化合物が若干混入していても差し支えない。本発明において(B)成分として使用されるアルミノキサンは、一般式(化1)

【0011】

(化1)



および/または



(ここでRは炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で表される化合物であり、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記アルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。また、その他に、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報などに記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンや、特開昭53-198691号公報などに記載されている微粒子状アルミノキサン、特開平2-167302号公報、特開平2-167305号公報などに記載されているアルミノキサンを水や活性水素化合物と接触させて得られるアルミニウムオキシ化合物なども好適に利用することができる。これらのアルミノキサンは前述の公報に記載されているような従来公知の方法を用いて製造することができる。

【0012】さらに、本発明において使用されるアルミノキサンは、20℃以上の温度、100mmHg以下の減圧下で少なくとも0.5時間以上乾燥した状態で測定されるアルキル基(R)とAlとの比R/Alが1.05~2.00の範囲にあるアルキルアルミノキサンである。好ましくはRがメチル基(Me)であるメチルアルミノキサンで、Me/Alが1.1~1.8の範囲にあるものが好適に使用される。R/Al比を測定する方法としては、アルミノキサンを水やアルコールなどの活性水素を有する化合物と反応させ、発生するアルカンガスの量を定量することにより求めることができる。

【0013】前記アルミノキサンを乾燥する操作は、アルミノキサン中に混在するトリアルキルアルミニウムを

10/14/2004 16:13 * 7137800044

SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 04

(4)

特許3496855

除去することを目的としており、温度、減圧度等は除去すべきトリアルキルアルミニウムの種類により決定される。例えば、本発明において好ましく使用されるメチルアルミノキサン中のトリメチルアルミニウムを除去するには、熱の伝わり方が均一な容器を用いて、50℃、100mmHgの減圧下で乾燥すれば十分である。本発明において重要なのは、そのような処理を施した後に測定されるR/AIが1.05~2.0の範囲にあるアルキルアルミノキサンを使用することである。そのようなアルミノキサンの具体的な構造などについては判らないが、前述のアルミノキサンの一般式で表される化合物の混合物や、アルミノキサン同士が架橋した構造、またはトリアルキルアルミニウムがアルミノキサンとともに錯化しトリアルキルアルミニウムが固定化されているような構造（このような構造は、例えば J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, 2117(1985)で提案されている。）を有していると考えられる。

【0014】本発明においてオレフィン重合用固体触媒成分を製造するにあたり重要なのは、上記(A)成分のシリカゲルに対する(B)成分のアルミノキサンの使用量を(A)成分であるシリカゲル1グラムに対して $a \times 10^{-1} \sim a \times 10^{-2}$ ×2グラム（ここで、aはシリカゲルの表面積(m²/g)を示す)の範囲とすることである。アルミノキサンの使用量が $a \times 10^{-1}$ グラム以下であると得られる固体触媒成分中のアルミノキサン担持率が低く、触媒成分として充分な性能が得られない。アルミノキサンの使用量が $a \times 10^{-1}$ ×2グラム以上であると、得られた固体触媒成分をオレフィンの重合に使用した場合、ポリマーの重合機への壁付着や、塊物の生成などが起こることもあるため好ましくない。

【0015】上記(A)成分と(B)成分を接触させる方法としては、炭化水素溶液中で少なくとも50℃以上で接触させる方法が採用される。好ましくは溶液中、50~200℃の範囲で接触させる方法が利用される。使用される溶液としては、アルミノキサンに対して不活性なものであれば制限なく使用することができるが、好ましい具体例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素や、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。このようにして得られる固体触媒成分には、アルミニウム原子として5~30重量%、好ましくは10~25重量%含有している。アルミニウム含有量が5重量%より小さいと重合活性が低く好ましくない。また、アルミニウム含有量が25重量%より大きいと重合時に塊物の発生および重合機への壁付着が起こり好ましくない。

【0016】また、本発明において重要なのは、使用するアルミノキサンの量を制御することにより、供給したアルミノキサンをほぼ全量シリカゲルに担持できることである。そうすることにより、得られる固体触媒成分の

20℃のトルエンに溶出するアルミニウム成分は3重量%以下、好ましくは1重量%以下になるように制御することができる。トルエンに溶出するアルミニウム成分が3重量%を超えると重合機へのポリマーの壁付着や塊物の発生が起こり好ましくない。トルエンに溶出するアルミニウム成分を制御する方法として、従来公知のようにアルミノキサンを溶解することのできるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶液で洗浄する方法があるが、本発明の方法を採用することにより、アルミノキサンの使用量が少なくて済み、しかも洗浄工程などの製造工程が簡略化されコスト的に有利である。また、驚くべきことに、本発明のようにアルミノキサンの使用量を制御し、洗浄をすることなしに得られた固体触媒成分は、通常のアルミノキサンを使用し、洗浄により未反応のアルミノキサンを除去することによって得られる固体触媒成分と比べ高い活性を有することがわかった。この理由は明らかではないが、アルミノキサンを過剰使用することによりアルミノキサン中の非有効成分（アルキルアルミニウムやその他触媒成分として作用しない成分）が、優先的にシリカゲルの表面水酸基を消滅してしまい、有効なアルミノキサン成分の担持率が減少したためと考えられる。

【0017】このようにして得られる固体触媒成分は、周期律表4~8族の遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物の存在下に使用してオレフィンの重合用触媒として使用することができる。オレフィンの重合に際し使用される周期律表4~8族の遷移金属化合物としては、周期律表4~8族の遷移金属ハロゲン化合物、遷移金属アルキル化合物、遷移金属アルコキシ化合物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。好ましくは周期律表4族の遷移金属ハロゲン化合物、遷移金属アルキル化合物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

【0018】具体的に例示すると、遷移金属ハロゲン化合物、遷移金属アルキル化合物、遷移金属アルコキシ化合物としては、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロリド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブチルチタン等が挙げられ、非架橋性メタロセン化合物としては、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（シクロペンタジエニル）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド架橋性メタロセン化合物としては等があげられ、エチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシ

10/14/2004 16:13 * 7137800044

SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 05

(5)

特許3498855

9

クロベンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、インプロビリデン (シクロベンタジエニル) (θ-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロベンタジエニル) (θ-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられ、また同様なハフニウム化合物等の他に、例えば特開平3-9813号公報、特開平2-131488号公報、特開平3-21607号公報、特開平3-106807号公報、特開平3-188092号公報、特開平4-69394号公報、特開平4-300887号公報などに記載されているような公知の遷移金属化合物を挙げることができる。上記の遷移金属化合物は場合により2種以上同時に使用することもできる。また、上記遷移金属化合物は本発明の方法により得られる固体触媒に担持して使用しても良いし、重合系内に別々に添加して使用しても良い。オレフィンの重合に際し使用される有機アルミニウム化合物は一般式(化2)

【0019】

【化2】 $R^1, Al(OR^1)_3, H, X,$

(ここで R^1, R^2 は炭素数1~20までの炭化水素基を示し、 R^3, R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子、Oは酸素原子、Hは水素原子を示す。jは1~3までの整数、k, l, mは0から2までの整数であり、 $j+k+l+m=3$ である)で表すことができる。具体的には例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどを挙げることができる。その中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好適に用いられる。

【0020】本発明において得られる固体触媒成分に対する遷移金属化合物の使用割合としては、固体触媒成分1gに対し0.0001~100mmol、好ましくは0.001~10mmolである。有機アルミニウム化合物の使用割合としては、固体触媒成分1gに対し0.01~10000mmol、好ましくは0.1~1000mmolである。重合方法および重合条件については特に制限はなくα-オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性炭化水素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性炭化水素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用でき、重合温度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100kg/cm²で行うのが一般的である。好ましくは-50~100℃、常圧~50kg/cm²である。

【0021】触媒成分の処理あるいは重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も

10

使用することができる。重合に際し使用されるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素数2~25のオレフィンを挙げることができる。本発明において得られる固体触媒成分は、オレフィンの単独重合のみならず、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のオレフィンの共重合体を製造する際にも利用できる。

【0022】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

固体触媒成分の調製

充分窒素置換した100cm³ 4口フラスコに、200℃で3時間焼成したシリカゲル(富士・デヴィソン社製、表面積485m²/g、細孔径0.72μm/g、平均粒子径3.2μm、含水率0.3重量%) 5gをトルエン25cm³に懸濁した。この懸濁液に東ソー・アクト社製メチルアルミノキサン(重合度18, 2.50℃, 2mmHgで3時間乾燥した後測定したMe/Ai比は1.59であった。)を3.2gを加え、還流下で6時間反応させた。溶媒を減圧留去することにより8.1gの白色固体を得た。この固体触媒成分を分析した結果14.8重量%のアルミニウムを含有していた。また、この固体触媒成分を一部取り、20℃のトルエンに再懸濁し、上澄み液中のアルミニウム含有量から算出した固体触媒成分中のアルミニウムのトルエンへの溶解量は0.1重量%であった。

【0023】本実施例での α は485であり、したがって $\alpha \times 10^{-1}$ は0.0485、 $(\alpha \times 10^{-1}) \times 2$ は0.97であり、本実施例でのメチルアルミノキサンの使用量は0.64g/g-SiO₂であった。

重合条件1

1.5cm³ スチレンス製オートクレーブを充分窒素置換した後、液体プロピレン0.75cm³および水素41mmolを投入した。次に上記固体触媒成分15mgおよび特開平2-274703号公報記載の方法により合成したジフェニルメチレン(シクロベンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド0.5mg、トリイソブチルアルミニウム71mgを窒素を用いて圧入した。その後、系内を60℃まで昇温し、その温度で1時間重合を行った。少量のメタノールを添加することにより重合を停止し、プロピレンをバージ、乾燥することにより150gのシンジオタクチックポリプロピレンを得た。重合履歴へのポリマーの付着は観測されなかった。固体触媒当たりの重合活性は10000g・(ポリプロピレン)/g・(固体触媒)・(時間)と計算できる。得られたシンジオタクチックポリプロピレンの235℃のテトラリン溶液で測定した係数粘度(以下

10/14/2004 16:13 7137800044

SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 06

(6)

特許3496855

11

(η)と略記する)は1.56/g。示差走査熱量分析(DSC)により測定した融点(T_m)は130°C、高密度は0.37g/mlであった。また、200メッシュの篩を通過する微粉はなかった。

重合検定2

充分真空置換した30cm³の3つ口フラスコに実施例1で調製した固体触媒15mgをヘキサン10cm³に懸濁させ、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド0.5mgおよびトリイソブチルアルミニウム7mgを順次加えることにより触媒スラリーを調整した。250mlステンレス製オートクレーブを充分真空置換した後、上記調製した触媒スラリーを投入し、次に液体プロピレン0.75dlおよび水素41mmolを加えた。60°Cに昇温し、1時間重合を行うことにより161gのシンジオタクチックポリプロピレンを得た。ポリマーの壁付着はほとんど観測されなかった。固体触媒当たりの重合活性は10730g・(ポリプロピレン)/g・(固体触媒)・(時間)と計算できる。得られたシンジオタクチックポリプロピレンの(η)は1.58/g。示差走査熱量分析(DSC)により測定した融点(T_m)は131°C、高密度は0.38g/mlであった。また、200メッシュの篩を通過する微粉はなかった。

[0024]比較例1

固体触媒成分の調製

メチルアルミノキサンの使用量を5gとした以外は実施例1の固体触媒成分の調整と同様にして固体触媒成分の調整を行った。その結果9.9gの固体触媒成分が得られた。固体触媒成分中のアルミニウム含有率は19.6重量%であり、20°Cのトルエンへの溶出量は5.5重量%であった。本比較例での α は485であり、したがって $\alpha \times 10^{-11}$ は0.0485、 $(\alpha \times 10^{-11}) \times 2$ は0.97であり、本実施例でのメチルアルミノキサンの使用量は1.2g/g-SiO₂であった。

重合検定

12

固体触媒成分として上記調製した固体触媒成分を用いた事以外は実施例1の重合検定2と同様にして重合を行った。その結果、211gのシンジオタクチックポリプロピレンが得られたが、強いポリマーの壁付着が観測された。

[0025]比較例2

固体触媒成分の調製

比較例1で調製した固体触媒成分をさらにトルエンを用いて充分に洗浄することにより7.8gの固体触媒成分を得た。固体触媒成分中のアルミニウム含有率は14.1重量%であり、20°Cのトルエンへの溶出量は0重量%であった。

重合検定

固体触媒成分として上記調製した固体触媒成分を用いた事以外は実施例1の重合検定2と同様にして重合を行った。その結果、87gのシンジオタクチックポリプロピレンが得られた。ポリマーの壁付着はほとんど観測されなかった。固体触媒当たりの重合活性は5800g・(ポリプロピレン)/g・(固体触媒)・(時間)と計算できる。得られたシンジオタクチックポリプロピレンの(η)は1.57/g。示差走査熱量分析(DSC)により測定した融点(T_m)は133°C、高密度は0.35g/mlであった。また、200メッシュの篩を通過する微粉はなかった。

[0026]

[0027]

【発明の効果】本発明の方法を実施することにより、優れた性能を有するオレフィン重合用固体触媒成分を製造することができる。本発明の方法で得られる固体触媒成分を使用することにより粉体性状に優れたポリオレフィンを製造することができ、工業的に極めて価値がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の製造工程の理解を助けるための、触媒製造のフローチャート図である。

10/14/2004 16:13 7137800044

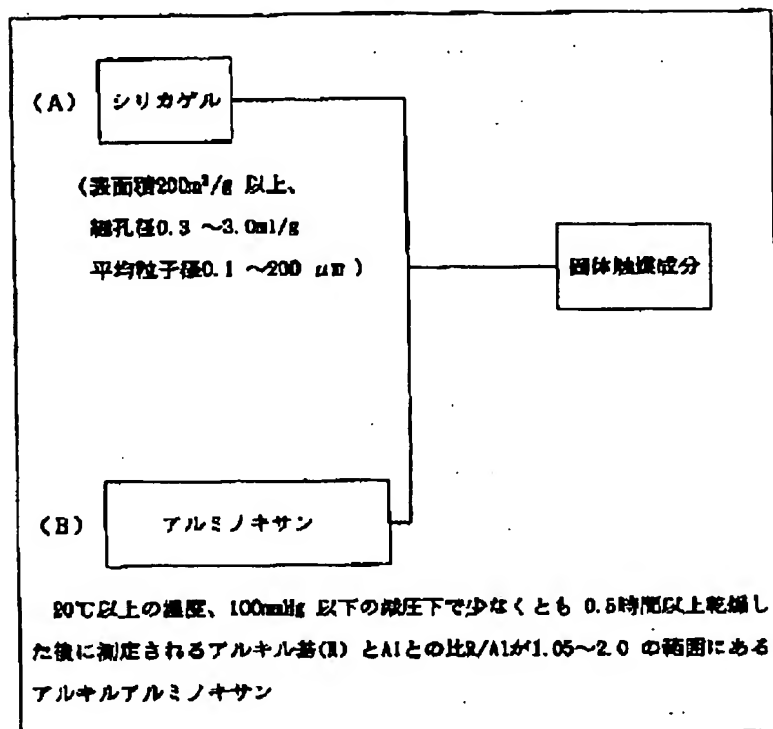
SOUTHWEST PATENT SVS

PAGE 07

(7)

特許3496055

【図1】



フロントページの続き

(59)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/02

C08F 4/64 - 4/658

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.